

Method for operating a photodiode array spectrometer and photodiode array spectrometer.

Patent Number: ☐ [EP0399057](#), [B1](#)
Publication date: 1990-11-28
Inventor(s): KUDERER HUBERT (DE)
Applicant(s): HEWLETT PACKARD GMBH (DE)
Requested Patent: ☐ [JP3010126](#)
Application Number: EP19890109138 19890520
Priority Number(s): EP19890109138 19890520
IPC Classification: G01J3/28
EC Classification: [G01J3/28B](#)
Equivalents: DE68903831D, DE68903831T, ES2035985T, JP3143747B2, ☐ [US5116123](#)
Cited patent(s): [EP0192200](#); [US4330209](#)

Abstract

A method for operating a photodiode array spectrometer for determining the spectral composition of a polychromatic beam of radiation which spectrometer comprises an array (11) of photosensitive elements (15-1, 15-2 to 15-n) intercepting different wavelengths of the polychromatic beam of radiation. An output signal representative for the charge accumulated by a charge amplifier circuit (32) is output each time a predetermined number greater than 1 of photosensitive elements was scanned such that the output signal is representative for the integral of a plurality of the amounts of radiation intercepted by a corresponding plurality of the photosensitive elements.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-10126

⑤ Int. Cl.⁵

G 01 J 3/36

識別記号

庁内整理番号

8707-2G

④ 公開 平成3年(1991)1月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑬ 発明の名称 フォトダイオード・アレイ分光検出器

⑭ 特 願 平2-128991

⑮ 出 願 平2(1990)5月18日

優先権主張 ⑯ 1989年5月20日 ⑰ 欧州特許機構(E P) ⑱ 89109138.1

⑲ 発 明 者 ウーバード・クーデラ 西ドイツ国バルトブロン 7517 ザンクト・バーバラシュ
ー トラーセ 48

⑳ 出 願 人 ヒューレット・パツカ アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト ハノーバ
ード・カンパニー ー・ストリート 3000

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 次男

明 細 書

1. 発明の名称

フォトダイオード・アレイ分光検出器

2. 特許請求の範囲

(1) 多色ビーム放射線のさまざまな波長をさえぎる感光素子のアレイと、

対応する前記感光素子にそれぞれ接続する複数個の転送切換え素子と、

前記転送切換え素子の開閉をおこない、読み出しサイクル時に感光素子によってさえぎられた放射線の量を表す信号を生成する前記転送切換え素子と接続する読み出し回路とを含むフォトダイオード・アレイ分光検出器において、

前転送切換え素子の出力端子が共通ビデオ・ラインを介して接続する電荷増幅回路をさらに含み、前記電荷増幅回路は接続する転送電荷素子が閉じられると感光素子へ電気的電荷を転送させ、よってその出力電圧は、前回の接続された転送切換え素子を閉じた結果、前記感光素子上に衝突した光の量に比例することを特徴とするフォトダイオ

ード・アレイ分光検出器。

(2) 請求項第1項記載のフォトダイオード・アレイ分光検出器において、

前記電荷増幅回路はコンデンサ手段をフィードバック・ループで有する積分器からなり、前記コンデンサ手段は、複数個の感光素子の信号を積分することができるに十分な容量を有することを特徴とする。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、フォトダイオード・アレイ分光検出器(photodiode array spectrometer)に関する。このような分光検出器を用いて、例えば、試料物質の吸収スペクトルを測定し、試料の化学成分や試料の個別の成分物質の量に関する情報を得ることができる。

〔従来技術の問題点〕

従来のフォトダイオード・アレイ分光検出器は、例えば、1984年4月のHewlett-Packard Journalの「A High-Speed Spectrophotometric LC Detecto

「r」に記載されている。従来の分光検出器は、クロマトグラフのカラムから溶出する物質を分析する液体クロマトグラフに用いられている。従来の分光検出器は、広範囲なスペクトルの紫外及び可視光線を放射する光源、分析対象の試料物質が流れる試料セルにビームをフォーカスさせるための光学系から構成されている。セルを流れる特定の物質に依存して、試料は試料セルに入る放射線のある特性のスペクトル部分を吸収するので、セルに残る放射線のスペクトル成分が試料物質を表わすこととなる。

従来の分光検出器では、セルの後続の光学路に配置された回折格子手段によって試料セルに残る放射線のスペクトルを導出する。回折格子は、異なる波長の光線を異なる方向に導く。フォトダイオードの線形アレイを配置して格子が回折した光を受信する。各ダイオードは異なる波長域に対応する光を受信する。各フォトダイオードに衝突した光によって発生した電気信号は、読み出し回路によって読み出され、デジタル・データ値に変換

される。このデータは、特定のダイオードに衝突した光の強度(intensity of the light)を表す。これらのデータ値は波長の関数として都合のよい形で、たとえばCRTスクリーン上に表示される。

フォトダイオード・アレイは、半導体材料上に製造され、多数の感光素子から構成される。感光素子は、電子スイッチを通して共通出力ライン(common output line) (ビデオ・ライン) と接続し、続いて電荷増幅器、より正確には電荷蓄積器(accumulator) あるいは電荷-電圧変換器に接続する。各感光素子には接続(associated)コンデンサが備えられ、これはフォトダイオードの接合容量を表す。感光素子と接続コンデンサの組合せは「フォトセル(photocell)」とも呼ばれる。感光物質に衝突する光は、電荷キャリアを生成し、これらのコンデンサを放電させる。動作時では、最初にフォトセルのコンデンサをそれぞれ一定の値に充電される。次に、順次スイッチを閉じることによって予め決められた間隔で全アレイを走査し、電荷増幅器によってその初期充電レベルにまでフォト

セルを再充電させる。この結果、伝送された電荷量は、電荷増幅器の出力電圧を変化させる。この電圧変化量は、フォトセルを放電させた光の量に比例する。

分光検出器の性能を特徴づける3つの重要な量は、スペクトル分解能、スペクトル範囲および感度である。スペクトル分解能は、近接する波長の放射線成分をどれだけ十分に分離でき、別の成分として識別できるかを示す。スペクトル範囲は、分光検出器が分析できる波長の間隔を示す。感度は、微小信号をバックグラウンド・ノイズからいかに正確に識別できるかを示し、S/N比に相当する。フォトダイオード・アレイを光検出素子として用いた分光検出器において、所与の分解能で、広いスペクトル範囲を要求することは、1024個のダイオードを備える従来の分光検出器のように、多数のフォトダイオードのアレイを必要とする。走査時では、感光素子の各読み出し時に、新しいデータ値を得、例えば、A/D変換器等によってさらに処理する。

分光検出器の感度は、一般に、分光検出器の光源のパワーを増加させることにより改善することができる。その結果、フォトダイオードに入射する光のパワーも増加され、よって、感光素子に接続したコンデンサは光のパワーが低い場合より大きく放電される。非線形性を回避するためにコンデンサを完全に放電させず、そしてフォトダイオード・アレイのチップ面積を経済的に使うためにコンデンサの大きさが制限されるので、光パワーが増加するとコンデンサを再充電する走査速度を早めなければならない。結果として単位時間あたりのデータ値の数、即ち、データ・レートが増加する。しかしながら、フォトセルの数を減少させると、スペクトル範囲および/または分解能が減少する。前述の考察に従えば、従来のフォトダイオード・アレイ分光検出器は全ての点で十分ではない。これはスペクトル分解能、スペクトル範囲、感度とデータ・レートの間に妥協が要求され、その結果、特定のアプリケーションにおいてこれらのパラメータの全てを同時に所望の値に選択でき

るとは限らないからである。したがって、もし高性能の分光検出器を所望するならば、従来のフォトダイオード・アレイ分光検出器は、かなり高価な回路費用が要求されることになる。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、上述の問題点を解消し、信号処理回路のコストと複雑性が増すことなく、高感度のフォトダイオード・アレイ分光検出器を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明では、電荷増幅器が出力信号を発生する周波数より高い周波数で、フォトダイオード・アレイの感光素子を読み出す。したがって、一定の時間内に発生するデータは、同等の性能を備える従来のフォトダイオード・アレイに比べて少ない。従来のフォトダイオードでは、各走査の各フォトダイオードの読み出し時に電荷増幅器の出力信号を生成する。したがって、分光検出器のデータ・レートは小さい値に維持される。電荷増幅回路の出力信号発生速度は、感光素子の走査速度より小

さい。この事実により、従来の分光検出器と比較してデータ・レート、即ち、A/D 変換手段によってさらに処理される出力信号の速度等を増加させることなく、より多くの光スループット(light throughput)が可能となる。それにもかかわらず、出力信号のデータ・レートを上昇させずに感光素子の走査速度を従来の分光検出器より増加させることができるので、飽和効果(saturation effect)とその結果生ずる感光素子の非線形性を回避する。「予め決められた数」は、感光素子の総数より小さく、本実施例の感光素子の総数の1024と比較してかなり小さいことが好ましく、例えば、2か3、あるいは8までぐらいである。

高いデータ・レートをを用いなければならない場合に要求される高速A/D 変換器、マイクロプロセッサ、大容量記憶デバイス等のコストのかかるデータ処理およびデータ記憶回路は、本発明では不要である。

より高い強度の光源を用いれば従来の分光検出器に比べて光スループットを大きくすることがで

きる。しかしながら、ほとんどの場合光スポットは円形なので、光スループットを増加させるためには、分光検出器のスリット幅を広げるだけでよく、この結果、特定の波長の放射線が多数の感光素子を覆うことができる。感光素子に衝突する光線を広げると、光積分効果(light-integrating effect)が同時に生ずる。光学手段やレンズ等の他の手段によって幅を広げることもできる。分光検出器の入口スリットは可変幅にしてもよい。そして、感光素子に衝突する放射線の強度が比較的高ければ、小さいスリットを用いて高分解能を得ることができる。放射線の強度が比較的低い場合は、幅の広いスリットを用いて光のスループットを増加させ、ノイズの影響を減少させる。放射線の強度が高ければ、感光素子の感度を考慮するため、例えば、小さいスリット幅を用いて、強度を減少させる必要がある場合がある。

ファクタ n だけ光スループットを増加させ、 n 個のフォトセルからの信号を蓄積することによって、従来の分光検出器と比較すると、S/N 比をお

よそファクタ n だけ向上させることができる。光スループットを増加させなければ、ファクタは $SQR(n)$ となる。 SQR は平方根の略号である。

電荷増幅器のコンデンサ手段は、予め決められた数の感光素子の電荷を蓄積するのに十分大きいことが好ましい。コンデンサ手段の容量を可変にして異なる条件に合致するようにすればより有効である。要求されるコンデンサを形成するために並列に切り換えることが可能な複数個のコンデンサを設けることにより、コンデンサの可変性を有効に達成することが可能である。コンデンサ手段の容量が可変であれば、電荷増幅器が供給する電圧増幅を変化させ、適切な容量を選択することによってさらにノイズを減少させることが可能である。

〔発明の実施例〕

第1図に本発明の一実施例であるフォトダイオード・アレイ分光検出器を示す。フォトダイオード・アレイ分光検出器は、分析対象の試料による紫外線および/または可視放射線の多色ビームの

吸収の測定を可能とする。分光検出器は、例えば、重水素ランプの光源1を含み、多色放射線のビーム2を照射させる。ビーム2は、レンズ系3によって試料セル5にフォーカスされる。レンズ系3は、色消し系が好ましく、異なる波長の光線が実質的に同一の焦点を有することを保証する。フォトダイオード・アレイ11のフォトダイオードにおける暗信号を測定するため、シャッタを設け、光ビーム2を遮断する。実際の測定装置や測定プロセスにおいては、ビーム2が試料セル5を通過し、暗信号及び他の電子的オフセット信号が測定値から差し引かれ、全ての測定誤差を補償する。

試料セル5は、入口と出口から構成し、この間を分析対象の試料液体が連続的に流れる。このような分光検出器は、例えば、液体クロマトグラフに用いられ、その入口はクロマトグラフ・カラムと接続し、ここから試料物質が連続的に溶出している。

試料セル5に入射する多色放射線は、試料セル内の物質によって部分的に吸収され、試料物質に

依存して特定の波長の光線が他の波長の光線より強く吸収される。その結果、試料セル5から出て、可変幅の入口スリット7を通過してスペクトログラフ6 (spectrograph) に入射するビームは、試料セル5に入射したビームとはスペクトル成分が異なり、よって、最終のスペクトルは試料セル中の物質の種類及びその量に関する情報を含む。

入口スリット7を通るビームはホログラフィック回折格子10と衝突し、回折格子10は該ビーム内の異なる波長に応じて光を分散させる。空間的に分離された回折格子10からの光線はフォトダイオード・アレイ11に衝突する。フォトダイオード・アレイ11は多数の感光性ダイオードから成り、これらは非感光性ギャップによって分離されている。

フォトダイオード・アレイ11は、フォトダイオードからの電気信号を周期的に読み出すための読み出し回路20に接続される。これらの信号は、フォトダイオードに衝突するそれぞれの光線の強度を表す。読み出し回路20の詳細は、第2図と第3図に基づいて以下に説明する。フォトダイオード

・アレイ11から読み出された電気信号はさらに信号処理回路21で処理される。信号処理回路21は、典型的には、A/D変換器22、およびこれらのデジタル値をストアし、さらに処理するための回路からなる。読み出し回路20および信号処理回路21の動作は、コントローラ23によって制御される。コントローラ23は、典型的には、マイクロプロセッサを含み、分析された試料の最終スペクトルを表示するための表示手段の動作も制御する。信号処理回路21は個々のフォトダイオードからの電気信号を前述の暗電流や他の効果に関する補正回路も含む。

第2図はフォトダイオード・アレイ11を示す。フォトダイオード・アレイ11は n 個の個別のフォトダイオード15-1, ..., 15- n からなり、半導体チップの部分を形成する。各フォトダイオードは（もし入口スリット7が分光検出器のの最高分解能に対応した小さい幅であれば）回折された放射線の特定のスペクトル部分を遮断する。各フォトダイオードは接続コンデンサCd1, ..., Cdnを有し、フォ

トダイオードの接合容量を表す。または、個別のコンデンサがフォトダイオードと並列に切換えられる場合では、このコンデンサと接合容量の和となる。フォトダイオード及び接続コンデンサはまたフォトセルCell 1, ..., Cell 2, ..., Cell n とも呼ばれている。セル1, ..., n は共通ビデオ・ライン30に接続されている。個別のセルとビデオ・ライン30間の電気接続は、電子的スイッチ手段SW1, ..., SW n よりそれぞれ遮断される。スイッチはスイッチ制御回路31によって制御される。以下に第3図を参照しながらスイッチ制御回路31の詳細を説明する。

ビデオ・ライン30は電荷増幅器32に接続される。電荷増幅器32は、帰還ループでコンデンサ手段37を備える演算増幅器33からなる積分器として設計されている。演算増幅器32の非反転入力端子は信号Uガードに接続し、その電位は、例えば、-5Vと一定である。ゆえに反転入力端子（ビデオライン30）は仮想的に同電位となる。各電荷転送の前にコンデンサ手段における制御可能なりセット

・スイッチ38を閉じ、積分器をリセットする。
動作において、選択されたフォトセルのコンデンサは、最初に一定値に充電される。光子が感光物質に浸透すると電荷キャリアが発生し、与えられた積分時間内に受信された光子の量に応じてコンデンサを放電する。各コンデンサの放電レベルは積分帰還に入射した光の強度に比例する。

これらのコンデンサは、さらに、走査シーケンス毎に周期的に再充電される。再充電による電荷転送量により電荷増幅器の出力電圧が変化し、その変化量は積分時間における入射光レベルの積分値に比例する。電荷増幅器32の出力信号、「PDA信号」はここではさらに付加回路、本実施例においてはサンプル/ホールド回路35およびA/D変換器によって処理される。電荷増幅器からセルへの各電荷転送の前にリセット・スイッチ38を閉じ、次の電荷転送に備えて電荷増幅器32をリセットする。

第3図にコンデンサ手段37の詳細を示す。本実施例では、7個の複数個のコンデンサ40-1,...,40-

7を含む。これらは、それぞれ感光素子を形成するダイオードの容量の1/8倍、1/4倍、1/2倍、1倍、2倍、4倍、8倍となる。コンデンサ40は対応する制御可能なスイッチ41とそれぞれ直列に接続する。スイッチ41はFETより形成され、その制御電極はデコーダ44の各出力と接続する。さまざまな選択可能なコンデンサを備える目的は、まず、第1に蓄積されたフォトセルの数に応じた適切な量のフルスケール容量を提供することであり、第2にフォトセルの各個別の集団(each individual bunch of photocells)に対して適切な利得設定能力を提供することである。

デコーダの出力によりFETが制御され、所望のコンデンサを積分器の帰還ループ内に切り換える。どのコンデンサの組合せで切り換えるかは、集団(bunch)1,..., 集団3の信号ライン1と、利得1と利得2の信号ライン上のパターンに依存する。利得1及び利得2のライン上のパターンは、フォトセルの個別集団に対する実際の利得ファクタ(1、2、4、8)を表す。集団1、...、集団3のラ

イン上のパターンは、蓄積されるフォトセルの数の2進化コードを表す。本実施例では、1から8までの範囲の数が可能である。集団は、フォトダイオード・アレイの連続したフォトセルからなる。

表1にデコーダの真理値表を示す。ここでは、コンデンサ1〜7は、コンデンサ40-1〜40-7を表す。

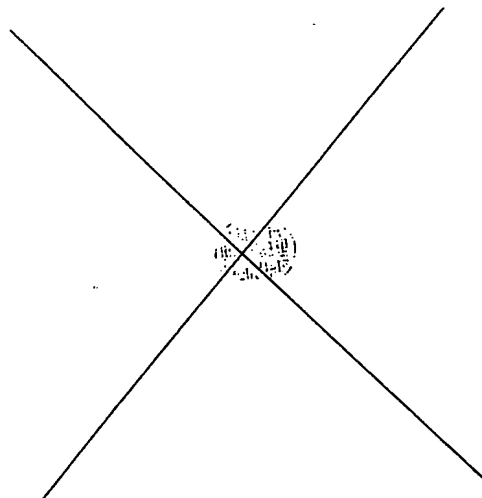


表 1

集 群 3 2 1	ダイオード数	利得 2 1	増幅度	コ ン デ ン サ 7 6 5 4 3 2 1	総 容 量
0 0 0	1	0 0	1	0 0 0 1 0 0 0	1 × c d
0 0 1	2	0 0	1	0 0 1 0 0 0 0	2 × c d
0 1 0	3	0 0	1	0 0 1 1 0 0 0	3 × c d
0 1 1	4	0 0	1	0 1 0 0 0 0 0	4 × c d
1 0 0	5	0 0	1	0 1 0 1 0 0 0	5 × c d
1 0 1	6	0 0	1	0 1 1 0 0 0 0	6 × c d
1 1 0	7	0 0	1	0 1 1 1 0 0 0	7 × c d
1 1 1	8	0 0	1	1 0 0 0 0 0 0	8 × c d
0 0 0	1	0 1	2	0 0 0 0 1 0 0	0. 5 × c d
0 0 1	2	0 1	2	0 0 0 1 0 0 0	1. 0 × c d
0 1 0	3	0 1	2	0 0 0 1 1 0 0	1. 5 × c d
0 1 1	4	0 1	2	0 0 1 0 0 0 0	2. 0 × c d
1 0 0	5	0 1	2	0 0 1 0 1 0 0	2. 5 × c d
1 0 1	6	0 1	2	0 0 1 1 0 0 0	3. 0 × c d
1 1 0	7	0 1	2	0 0 1 1 1 0 0	3. 5 × c d
1 1 1	8	0 1	2	0 1 0 0 0 0 0	4. 0 × c d

集 群 3 2 1	ダイオード数	利得 2 1	増幅度	コ ン デ ン サ 7 6 5 4 3 2 1	総 容 量
0 0 0	1	1 0	4	0 0 0 0 0 1 0	0. 25 × c d
0 0 1	2	1 0	4	0 0 0 0 1 0 0	0. 50 × c d
0 1 0	3	1 0	4	0 0 0 0 1 1 0	0. 75 × c d
0 1 1	4	1 0	4	0 0 0 1 0 0 0	1. 00 × c d
1 0 0	5	1 0	4	0 0 0 1 0 1 0	1. 25 × c d
1 0 1	6	1 0	4	0 0 0 1 1 0 0	1. 50 × c d
1 1 0	7	1 0	4	0 0 0 1 1 1 0	1. 75 × c d
1 1 1	8	1 0	4	0 0 1 0 0 0 0	2. 00 × c d
0 0 0	1	1 1	8	0 0 0 0 0 0 1	0. 125 × c d
0 0 1	2	1 1	8	0 0 0 0 0 1 0	0. 250 × c d
0 1 0	3	1 1	8	0 0 0 0 0 1 1	0. 375 × c d
0 1 1	4	1 1	8	0 0 0 0 1 0 0	0. 500 × c d
1 0 0	5	1 1	8	0 0 0 0 1 0 1	0. 625 × c d
1 0 1	6	1 1	8	0 0 0 0 1 1 0	0. 750 × c d
1 1 0	7	1 1	8	0 0 0 0 1 1 1	0. 875 × c d
1 1 1	8	1 1	8	0 0 0 1 0 0 0	1. 000 × c d

分析が完了するまで、集団1、...、集団3の信号ライン・パターンは（入口スリットの幅に応じて一定に維持されると同時に、信号ライン利得1、利得2上のパターンは個別のフォトセルの集団ごとに制御される。全てのフォトセルの個別集団に対する利得パターンは、一定の利得ファクタでブランク走査をおこない、個々の波長インクリメントに対する光子密度にしたがって利得パターンを割り当て、これらは分析のはじめにコントローラのメモリにストアされる。分析をおこなっている間、フォトセルの集団を読み出す前に、コントローラが実際の利得パターンを利得1および利得2の信号ラインにセットし、リセット・ラインを通してリセット・スイッチを起動することにより電荷蓄積器をリセットする。「リセット」パルスの間、全てのコンデンサが帰還ループ内に切り換えられる。こうして電荷蓄積器のリセット動作で、全てのコンデンサがゼロとなる。

増幅度1ではコンデンサ手段37の全容量は1つの集団のフォトダイオードの数を容量Cdに掛けた

ものである。増幅度が1より大きいと、総容量は小さくなる。

第4図では、フォトダイオード・アレイに送られるクロック信号および異なる数の蓄積されたフォトセルに対する接続リセット信号と出力信号(Vout)を示す。ここでは、スケールされていないことに注意する。クロック(PDA開始、クロック1、クロック2)のためのクロック周波数は可変することができ、入口スリットの幅に依存した光密度に適合させなければならない。もし、スリットの幅を大きくすれば入口スリットによってスペクトル分解能が優勢になり、スペクトログラフの全スペクトル分解能にあまり影響を与えずにフォトセルの集団が可能になる。フォトセルの集団はより高速の走査を補償し、A/D変換器の変換速度を一定に保つことができる。第4図は、フォトセルが「蓄積されていない」(a)（これは、分光検出器の周知の種類の動作である。）フォトセルが2個蓄積している場合(b)、フォトセルが3個蓄積している場合(c)の信号を示す。

スイッチ手段(SW 1 からSW n、38、41)は全て電子的スイッチング素子であるが、図を簡略化するために単純なスイッチとして示した。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本願発明により、信号処理系の回路構成を複雑化することなく、安価で高精度なフォトダイオード・アレイ分光検出器を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例であるフォトダイオード・アレイ分光検出器の概略図。

第2図は本発明の一実施例であるフォトダイオード・アレイ分光検出器の読み出し回路の概略図。

第3図は本発明の一実施例であるフォトダイオード・アレイ分光検出器のスイッチ制御回路の部分詳細図。

第4図は本発明の一実施例であるフォトダイオード・アレイ分光検出器の動作説明図。

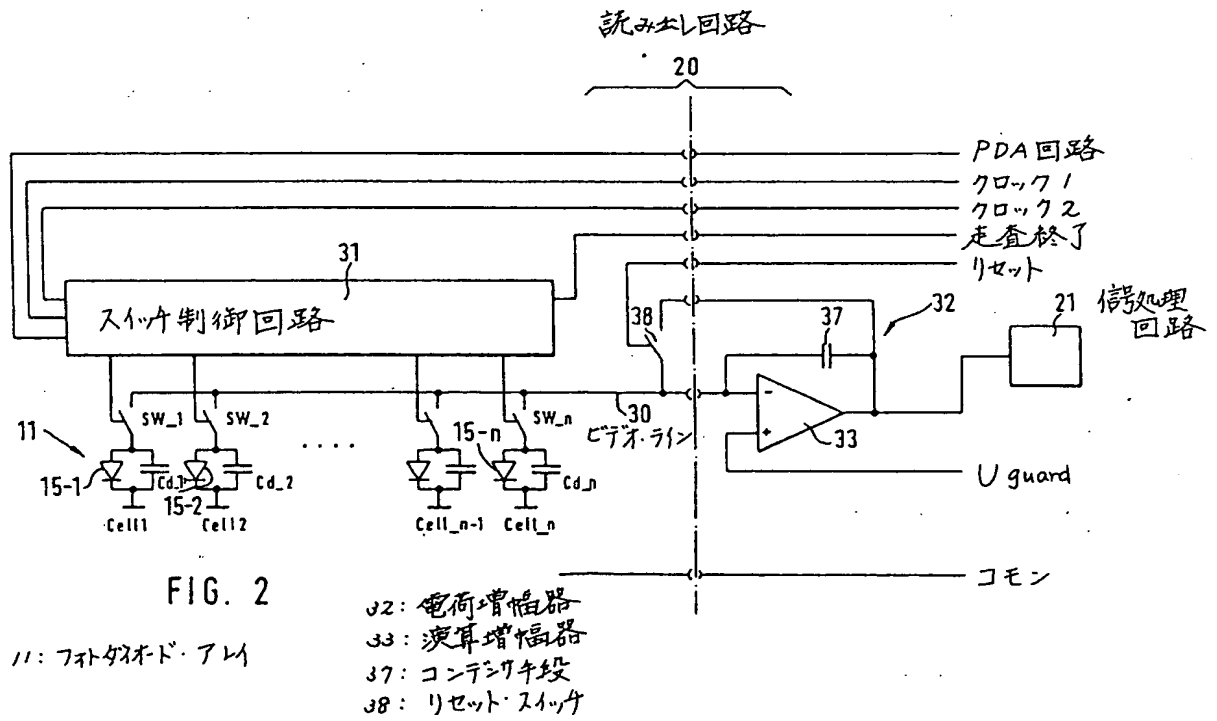
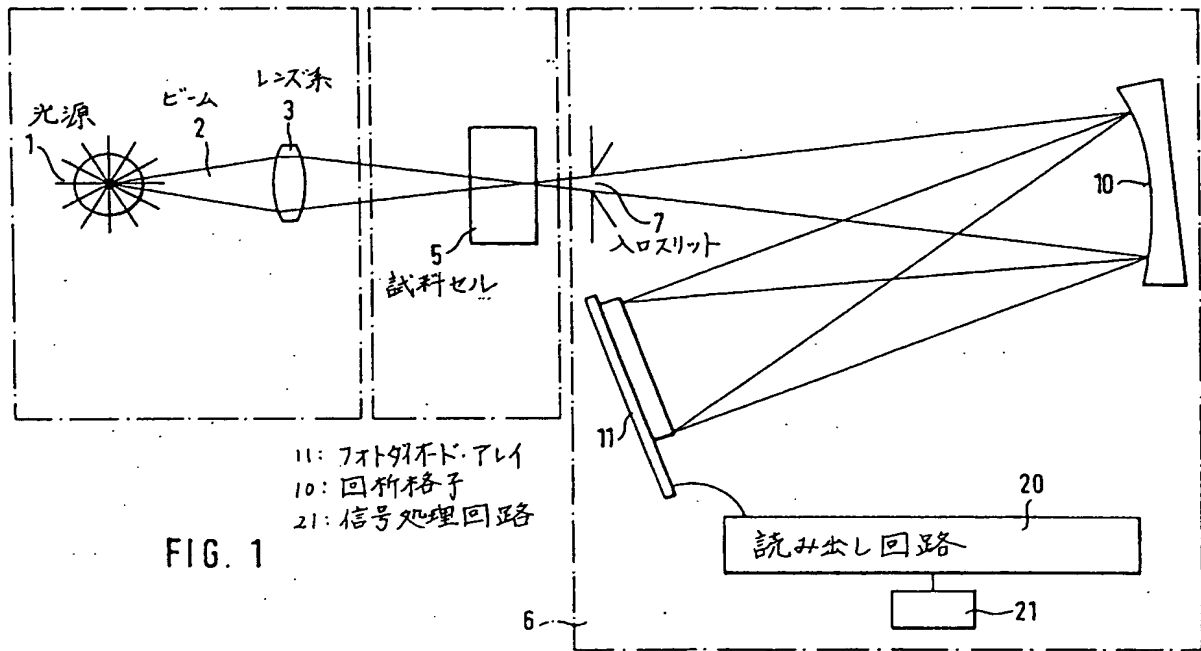
7: 入口スロット、 10: 回折格子、
11: フォトダイオード・アレイ、
20: 読み出し回路、 21: 信号処理回路、
22: A/D変換器、 23: コントローラ、
30: ビデオ・ライン、
31: スイッチ制御回路、
32: 電荷増幅器、
35: サンプル・ホールド回路、
44: デコーダ。

出願人

ヒューレット・パッカード・カンパニー

代理人 井理士 長谷川 次男

1: 光源、 3: レンズ系、 5: 試料セル、



37: コンデンサ段
41: スイッチ
32: 電荷増幅

